

**Publication number:** TW499397B  
**Publication date:** 2002-08-21  
**Inventor:** WANG TIAN-YOU (TW); LIOU RU-SHI (TW); WU CHI-SHENG (TW); CHEN RUNG-SHIAN (TW); YANG JIA-YU (TW)  
**Applicant:** SYNERGY SCIENTECH CORP (TW)  
**Classification:**  
- **international:** C01D15/00; C01D15/00; (IPC1-7): C01D15/00  
- **European:**  
**Application number:** TW20000110809 20000602  
**Priority number(s):** TW20000110809 20000602

**Report a data error here**

#### **Abstract of TW499397B**

This invention provides a novel manufacture method of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder for positive electrode material of secondary lithium battery, in which a citrate gelation method is employed to prepare powder using lithium nitrate and manganese nitrate as initiators, and citric acid as chelating agent, and ethyl diamine to adjust pH value to 6-7 for the formation of organic ammonium salt to facilitate solution gelating. The above-mentioned gel is thermally decomposed to remove organic compound and sintered for 24 hours at 300 DEG C and 800 DEG C, respectively; during the sintering process, oxygen is introduced to form the  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  powder with a full spinel structure, to have no impurity present and to exhibit homogeneous particle size distribution and good crystallinity, unlike the product from conventional solid reaction method which has disadvantages such as no homogeneous particle size distribution, requiring high sintering temperature, using heterogeneous reaction and poor control of Li/Mn molar ratio. The inventive method can produce powder with fine and uniform particle size at low temperature and in single phase and is suitable for mass production and thus has great application value for industry.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

# 公告本

申請日期	89.6.2
案 號	89110809
類 別	C01D15/00

A4  
C4

499397

(以上各欄由本局填註)

## 發明專利說明書

一、發明 新型名稱	中 文	一種製造二次鋰電池正極材料LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 粉末之方法
	英 文	
二、發明 創作人	姓 名	1.王天佑                      4.陳榮顯 2.劉如熹                      5.楊家諭 3.吳齊昇
	國 籍	均中華民國
三、申請人	住、居所	1.台北縣中和市景南里1鄰景新街425號4樓 2.新竹縣竹東鎮二重里明星路216巷19號 3.台北市北投區立農街2段273巷3弄6號4樓 4.新竹市綠水里東光路42巷10號2樓 5.新竹市明湖路648巷102弄5號
	姓 名 (名稱)	興能科技股份有限公司
	國 籍	中華民國
	住、居所 (事務所)	新竹市30077科學工業園區研發2路3號5樓
	代 表 人 姓 名	汪積昌

O:\63\63895.DOC\MFY

四、中文發明摘要(發明之名稱： 一種製造二次鋰電池正極材料)  
 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末之方法

本發明乃關於一新穎製造二次鋰電池正極材料之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末之方法，係採用檸檬酸鹽凝膠法製備粉體，反應起始物為硝酸鋰及硝酸亞錳，以檸檬酸為符合劑，再以乙二胺調整適當pH值至6-7，使之形成有機胺鹽，有利於溶液凝膠化。再將上述凝膠熱分解以除去有機物後，分別在300至800°C之間燒結24小時，並於燒結過程中通入氧氣，所得之產物均為具尖晶石(Spinel)結構之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉體，並無其他雜質存在，且其尚具粒徑分布均勻及結晶性佳等特性，而有別於傳統固態反應法所得之產物粒徑分布不均、燒結溫度高、非均相反應及Li/Mn莫耳數比控制不易等缺點。本發明方法可於低溫合成單一相與粒徑細且均勻之粉體，適合大量生產之特質，極具產業上之利用價值。

英文發明摘要(發明之名稱： )

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6  
B6

本案已向：

國(地區) 申請專利，申請日期： 案號： ，☐有 ☐無主張優先權

本案在向中華民國提出申請前未曾向其他國家提出申請專利。

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

## 五、發明說明( 1 )

### 發明之背景

#### 1. 發明之領域

本發明關於一新穎製造二次鋰電池正極材料之  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末之方法，係採用檸檬酸鹽凝膠法製備，而有別於一般傳統固態反應法，所得之粉體具粒徑分布均勻及結晶性佳等特點，並提供一簡易及低成本的製造方法。

#### 2. 先前技術之說明

隨著科技日新月異的發展，能源的開發一直是備受關注的話題。電子零件的改良，帶動了消費性電子產品，如行動電話、筆記型電腦、數位相機、數位錄影機、個人數位助理(PDA)....等，朝輕、薄、短、小的趨勢發展，此類電子產品之能源系統——電池，則成為這數百億元產業發展之關鍵性主要零件。

由於鋰離子二次電池具有高電壓、高能量密度及長效循環等特性，近年來被廣泛地討論及研究。而鋰離子二次電池正極材料，主要分為  $\text{LiCoO}_2$  系、 $\text{LiNiO}_2$  系及  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  系，就能量密度、成本及環保而言，錳氧化合物是最具發展潛力的。

傳統  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉體是以固態反應法所合成，然而，起始原料不同，形成單相尖晶石結構之燒結溫度亦隨之不同；而隨著不同燒結溫度所得之材料，其晶格常數、表面積、粒徑大小 (particle size) ....等，均有所差異。再者，其具有燒結所得之  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉體粒徑分布不均、燒結溫度高 (需在  $650 \sim 700^\circ\text{C}$  以上) 及  $\text{Li}/\text{Mn}$  莫耳數比控制不易等缺點，導致

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明(2)

以此  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉體為正極材料之鋰離子二次電池之電性差異相距甚大。

針對以上缺點，有必要提出一有效的改善方法，而此即為本發明目的之一。

### 發明概述

本發明之一目的，係提供一製造二次鋰電池正極材料之  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末之方法。於本發明之一具體實施例中，係以乙二胺調整 pH 值至 6-7 之檸檬酸鹽凝膠法，所得之凝膠經熱分解後，於 300-800°C 之氧氣氣氛燒結後，可得品質良好之  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末。

本發明可改善以固態反應法燒結所得之  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉體粒徑分布不均的缺點，並且可於低溫下合成具單相尖晶石結構之細且均勻的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉體，且因製造時乃於溶液中進行，故反應均勻，產物具較佳計量比，綜合上述等優點而有利於產業上應用。

### 圖示簡單說明

圖 1 例示本發明凝膠前驅物之熱重分析圖譜；

圖 2 例示本發明凝膠前驅物之熱差分析圖譜；

圖 3 例示根據比較實施例 1 之前驅物經熱分解後於不同溫度之空氣氣氛下燒結 24 小時之 X 光繞射光譜圖(其中前驅物中之金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為 1:0.55)；

圖 4 例示根據比較實施例 1 之前驅物經熱分解後於不同溫度之空氣氣氛下燒結 24 小時，其經掃描式電子顯微鏡所得之影像照片(其中前驅物中之金屬離子莫耳數與檸檬酸莫

## 五、發明說明( 3 )

耳數比為1:0.55)；

圖5例示根據比較實施例2之前驅物經熱分解後於不同溫度之空氣氣氛下燒結24小時之X光繞射光譜圖(其中前驅物中之金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:1)；

圖6例示根據比較實施例2之前驅物經熱分解後於不同溫度之空氣氣氛下燒結24小時，藉由掃描式電子顯微鏡所得之影像照片(其中前驅物中之金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:1)；

圖7例示根據本發明實施例之前驅物經熱分解後於不同溫度之氧氣氣氛下燒結24小時之X光繞射光譜圖(其中前驅物中之金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:1)；

圖8例示根據本發明實施例之前驅物經熱分解後於不同溫度之氧氣氣氛下燒結24小時，其經掃描式電子顯微鏡所得之影像照片(其中前驅物中之金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:1)；以及

圖9例示根據本發明比較實施例以及實施例中所舉實施例之表面積與燒結溫度相對圖，其中(a)係根據比較實施例1，表於空氣氣氛下燒結(金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:0.55)；(b)係根據比較實施例2，表於空氣氣氛下燒結(金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:1)；以及(c)係根據實施例，表於氧氣氣氛下燒結(金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:1)。

### 發明詳細說明

本發明提供一製造二次鋰電池正極材料之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末之

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 五、發明說明（ 4 ）

方法，其包括如下之步驟：

- (I) 提供一包含鋰化合物以及錳化合物之溶液；
- (II) 添加一符合劑至該溶液中；
- (III) 添加有機鹼至該溶液中以調整溶液之pH值，使形成有機鹽溶液；
- (IV) 加熱該有機鹽溶液，使生成凝膠前驅物；
- (V) 加熱以熱分解該凝膠前驅物，形成 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末前驅物；
- (VI) 於氧氣氣氛下燒結該 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末前驅物，形成可作為二次鋰電池正極材料之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末。

於本發明方法中，鋰化合物係選自鋰的硝酸鹽類或醋酸鹽類，錳化合物係選自錳的亞硝酸鹽類或醋酸鹽類，搭配形成溶液的溶劑為水。另外，鋰以及錳的化合物也可以分別選自鋰以及錳的烷氧化物，搭配形成溶液的溶劑可以選用醇類。其中鋰化合物以及錳化合物的鋰以及錳之莫耳數比為1：1.8至1:2.2之間。於本發明之一較佳具體實施例中，鋰化合物以及錳化合物之溶液係硝酸鋰( $\text{LiNO}_3$ )以及硝酸亞錳( $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ )水溶液。

於本發明方法中，當形成鋰以及錳化合物的溶液後，另添加一符合劑至該溶液中，其中該符合劑係同時含有羧基以及羰基之化合物，較佳者為檸檬酸，其莫耳數與全部金屬離子莫耳數比為1:1。

再者，為了有利於後續凝膠前驅物的形成，另添加有機鹼於上述溶液中，藉以調整溶液的pH值。有機鹼可選自乙



## 五、發明說明 ( 5 )

二胺或三乙基胺，較佳者為乙二胺，使形成有機鹽溶液。pH值係介於5.0至8.0之間，更佳者係介於6.0至7.0之間。

為了生成凝膠前驅物，必須加熱該有機鹽溶液，以去除水分直到生成凝膠前驅物。該加熱步驟較佳者係加熱至80℃至140℃之間。

接著，加熱以熱分解該凝膠前驅物，並且形成 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末前驅物。在熱分解凝膠前驅物步驟中，符合劑的添加量扮演重要角色，過少的有機物將導致凝膠前驅物氧化不足，而過多的有機物易造成粉體間孔洞增加及粉徑分布不均。於一具體實施例中，加熱以熱分解凝膠前驅物係加熱至280℃至400℃之間。

最後，於氧氣氣氛下燒結該 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末前驅物。燒結溫度係介於300℃至800℃之間，燒結時間係介於2至48小時之間。最後所形成的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末即可作為二次鋰電池之正極材料。

由於利用習知檸檬酸鹽凝膠法，在低溫空氣氣氛製程中所製得之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末，易產生 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 之雜質，而藉由氧氣氣氛下燒結，可改善此一缺點，而得具單相尖晶石結構之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末，且其粒徑分布亦較均勻，是故可於寬廣燒結溫度下(300-800℃)合成高品質之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末。

比較實施例1[以檸檬酸鹽凝膠法合成 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末，於空氣氣氛下燒結(金屬離子莫耳數比檸檬酸莫耳數為1:0.55)]

分別取2.28克 $\text{LiNO}_3$ 及16.7克 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (即Li:Mn莫耳為1:2)，於40mL水中攪拌充分溶解後，再加入檸檬酸

## 五、發明說明(6)

11.6克做為符合劑，待充分溶解混合後，以乙二胺調整pH值至6.0-7.0後，將該溶液以油浴法於110~120℃加熱除水，而形成黃褐色凝膠前驅物(Gel precursor)，將該凝膠前驅物於300℃之空氣中熱分解2小時以除去有機物，將其前驅物研磨後繼之於空氣氣氛中，分別以每分鐘5℃升溫至300、500、650、800℃燒結24小時，繼之以每分鐘5℃冷卻至室溫，而得不同溫度所合成之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉體。

圖1及圖2分別為凝膠前驅物之熱重分析與熱差分析，可得之於110℃之熱重損失為凝膠前驅物表面結晶水吸熱蒸發所致，由於表面結晶水以物理吸附方式鍵結，致使其鍵結能力強，是故需加熱大於100℃，而280-340℃之熱重損失為凝膠中之有機類燃燒放熱反應所致。因此本發明所得之凝膠，經280℃至400℃之空氣中熱分解2小時，將可除去有機物部分。

圖3為經熱分解後之前驅物於不同溫度之空氣氣氛下燒結24小時之X光繞射光譜圖。由此實驗結果知前驅物於空氣氣氛下，隨著燒結溫度的增加，其結晶性亦相對的增加，但於500℃燒結時，其產物有 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 之雜質存在。

圖4為經熱分解後之前驅物於不同溫度之空氣氣氛下燒結24小時之掃描式電子顯微鏡影像照片。由此圖可知，所合成 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末呈顆粒狀之表面型態，且其粒徑亦隨燒結溫度之增加而增大。

比較實施例2[以檸檬酸鹽凝膠法合成 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末，於空氣氣氛下燒結(金屬離子莫耳數比檸檬酸莫耳數為1:1)]

## 五、發明說明( 7 )

分別取 1.00 克  $\text{LiNO}_3$  及 7.28 克  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (即 Li:Mn 莫耳數為 1:2)，於 10mL 水中攪拌充分溶解後，再加入檸檬酸 9.13 克做為符合劑，待充分溶解混合後，以乙二胺調整 pH 值至 6.0-7.0 後，將該溶液以油浴法於  $110 \sim 120^\circ\text{C}$  加熱除水，而形成黃褐色凝膠前驅物，將該凝膠前驅物於  $300^\circ\text{C}$  之空氣中熱分解 2 小時以除去有機物，將其前驅物研磨後繼之於空氣氣氛中，分別以每分鐘  $5^\circ\text{C}$  升溫至 300、500、650、 $800^\circ\text{C}$  燒結 24 小時，繼之以每分鐘  $5^\circ\text{C}$  冷卻至室溫，而得不同溫度所合成之  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉體。

圖 5 為前驅物以不同溫度於空氣氣氛下燒結 24 小時之 X 光繞射光譜圖。由此實驗結果知前驅物於  $500^\circ\text{C}$  之空氣氣氛中燒結 24 小時後，其產物亦尚有  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  雜質存在，但與比較實施例 1 相較，明顯減少許多。

圖 6 為經熱分解後之前驅物於不同溫度之空氣氣氛下燒結 24 小時之掃描式電子顯微鏡影像照片。由此圖可知，所合成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末呈顆粒狀之表面型態，且其粒徑亦隨燒結溫度之增加而增大。

本發明之實施例[以檸檬酸鹽凝膠法合成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末，於氧氣氛下燒結(金屬離子莫耳數比檸檬酸莫耳數為 1:1)]

分別取 1.00 克  $\text{LiNO}_3$  及 7.30 克  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (即 Li:Mn 莫耳數為 1:2)，於 10mL 水中攪拌充分溶解後，再加入檸檬酸 9.15 克做為符合劑，待充分溶解混合後，以乙二胺調整 pH 值至 6.0-7.0 後，將該溶液以油浴法於  $110 \sim 120^\circ\text{C}$  加熱除水，而形成黃褐色凝膠前驅物，將該凝膠前驅物於  $300^\circ\text{C}$  之

## 五、發明說明(8)

空氣中熱分解2小時以除去有機物，將其前驅物研磨後繼之於氧氣氣氛中，分別以每分鐘 $5^{\circ}\text{C}$ 升溫至300、500、650、 $800^{\circ}\text{C}$ 燒結24小時，繼之以每分鐘 $5^{\circ}\text{C}$ 冷卻至室溫，而得不同溫度所合成之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉體。

圖7為經熱分解後之前驅物於不同溫度之氧氣氣氛下燒結24小時之X光繞射光譜圖。由此實驗結果知前驅物於不同溫度之氧氣氣氛下燒結，均可形成具單相尖晶石結構之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末，而無其他雜質存在，且隨著燒結溫度的增加，其結晶性亦增加。

圖8為經熱分解後之前驅物於不同溫度之氧氣氣氛下燒結24小時之掃描式電子顯微鏡影像照片。由此圖可知，本發明方法所合成之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末呈顆粒狀，且分布均勻。此外其顆粒之粒徑較比較實施例1與2相對條件下為小。

圖9為本發明中所舉實施例之表面積與燒結溫度相對圖，其中(a)表於空氣氣氛下燒結(金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:0.55)；(b)表於空氣氣氛下燒結(金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:1)；(c)表於氧氣氣氛下燒結(金屬離子莫耳數與檸檬酸莫耳數比為1:1)。由(a)及(b)比較可知 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末之表面積隨檸檬酸添加量增加而增大，此亦即於凝膠中隨檸檬酸量之增加，可形成較小顆粒之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末。此外隨燒結溫度之增加，粉體之表面積變小，即顆粒變大。而由(b)及(c)比較可知於氧氣氣氛燒結時，可增加 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末之表面積，即可合成較細之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉末。

## 五、發明說明( 9 )

綜合上述，藉由控制金屬離子與檸檬酸莫耳數比為1:1，再以乙二胺調整溶液之pH值至6-7，所形成之胺鹽，利於凝膠之形成。此凝膠於300℃之空氣中熱分解2小時後，可於300-800℃之氧氣中形成單一相與顆粒細小且均勻之 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉體。

藉由本發明所揭示之方法，可以有效地於相對低溫合成具有單一相以及細且均勻之粒徑的 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 粉體，能夠大幅提升製造二次鋰電池正電極材料之效果。

本發明之具體實施例已經詳細說明如上，惟應當了解者，在不脫離本發明所揭示之精神與範圍下所作的各種變更與改變，皆是本發明所意圖保護者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

## 六、申請專利範圍

1. 一種製造二次鋰電池正極材料之  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末之方法，其包括下列步驟：
  - (I) 提供一包含鋰化合物以及錳化合物之溶液；
  - (II) 添加一符合劑至該溶液中；
  - (III) 添加有機鹼至該溶液中，以調整溶液之 pH 值，使形成有機鹽溶液；
  - (IV) 加熱該有機鹽溶液，使生成凝膠前驅物；
  - (V) 加熱以熱分解該凝膠前驅物，形成  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末前驅物；
  - (VI) 於氧氣氣氛下燒結該  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末前驅物，形成可作為二次鋰電池正極材料之  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  粉末。
2. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於步驟 (I) 中該鋰化合物係選自鋰的硝酸鹽類或醋酸鹽類或烷氧化物。
3. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於步驟 (I) 中該錳化合物係選自錳的亞硝酸鹽類或醋酸鹽類或烷氧化物。
4. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於步驟 (I) 中該鋰化合物以及錳化合物的鋰及錳的莫耳數比為 1:1.8 至 1:2.2。
5. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於步驟 (II) 中該符合劑為同時含有羧基以及羥基之化合物。
6. 根據申請專利範圍第 1 項之方法，其中於步驟 (II) 中該符合劑為檸檬酸。
7. 根據申請專利範圍第 6 項之方法，其中檸檬酸莫耳數與全部鋰錳金屬離子莫耳數比為 1:1。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

## 六、申請專利範圍

8. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於步驟(III)中之有機鹼係選自乙二胺及三乙基胺。
9. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於步驟(III)中溶液之pH值係調整至5.0至8.0之間。
10. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於步驟(III)中溶液之pH值係調整至6.0至7.0之間。
11. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於步驟(IV)中係加熱該有機鹽溶液以去除水分直到生成凝膠前驅物。
12. 根據申請專利範圍第11項之方法，其中於步驟(IV)中係加熱該有機鹽溶液至80°C至140°C之間。
13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於步驟(V)中加熱以熱分解該凝膠前驅物係在溫度280°C至400°C下進行。
14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於步驟(VI)中燒結的溫度係介於300°C至800°C之間。
15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中於步驟(VI)中燒結的時間係介於2至24小時。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

89110809

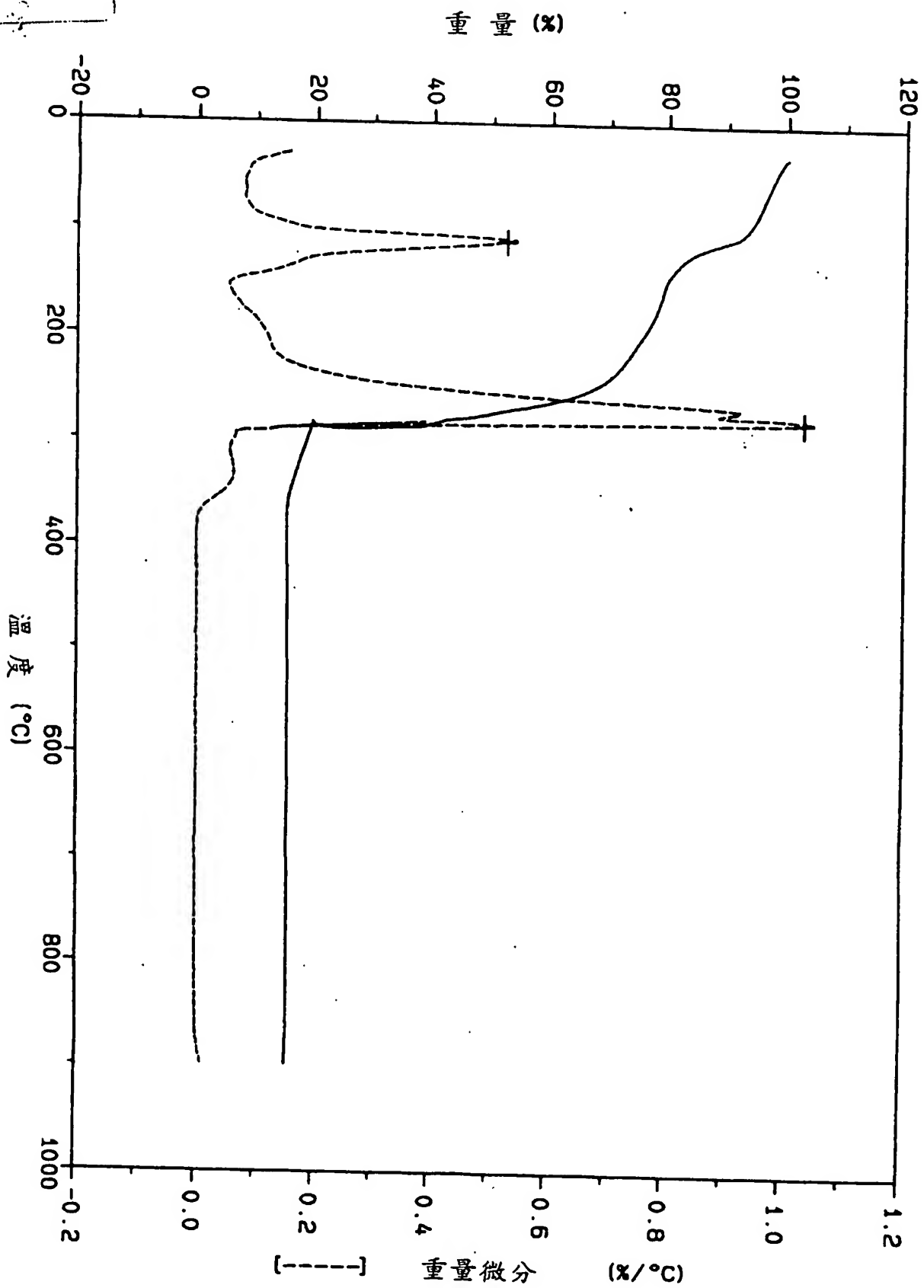


圖 1



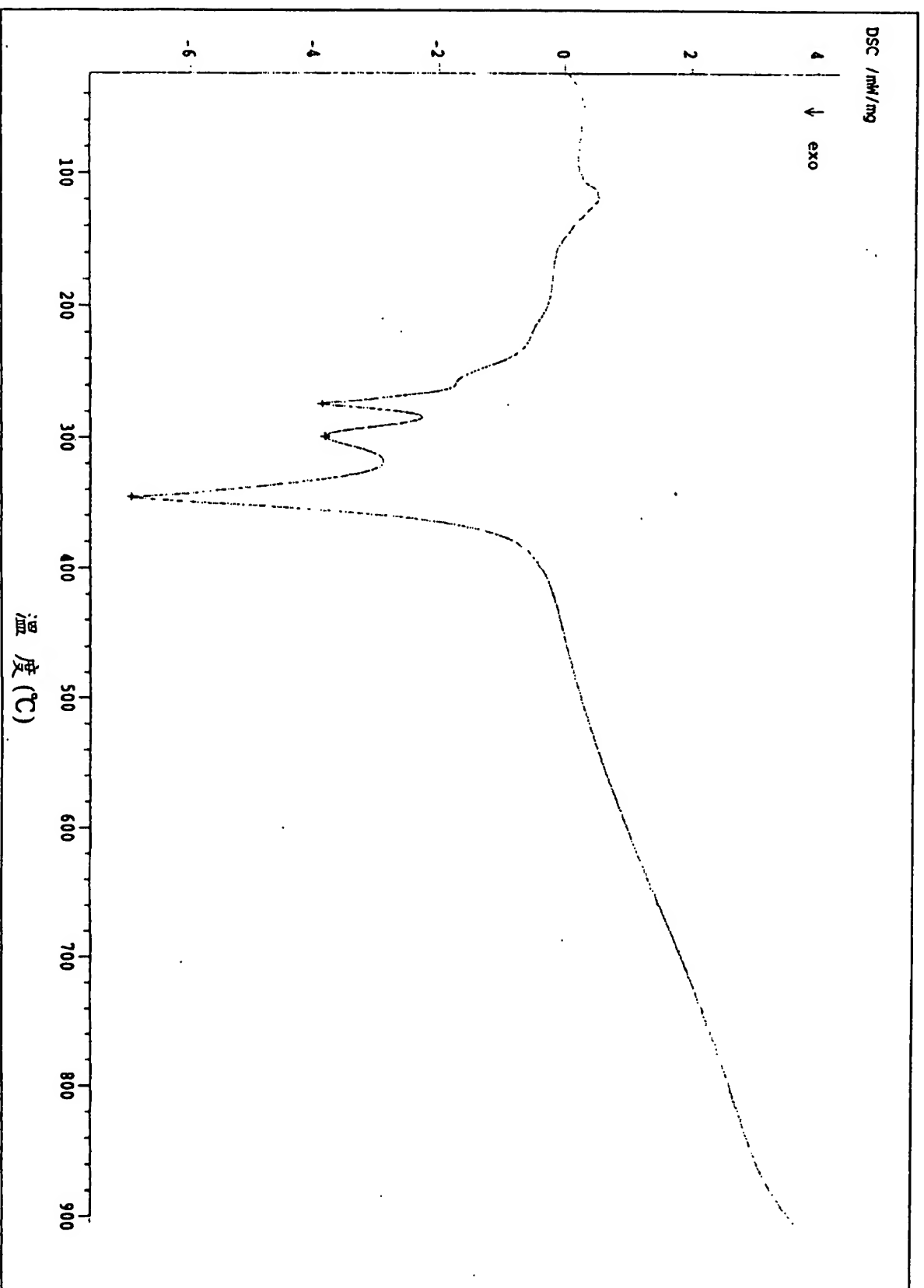


圖 2

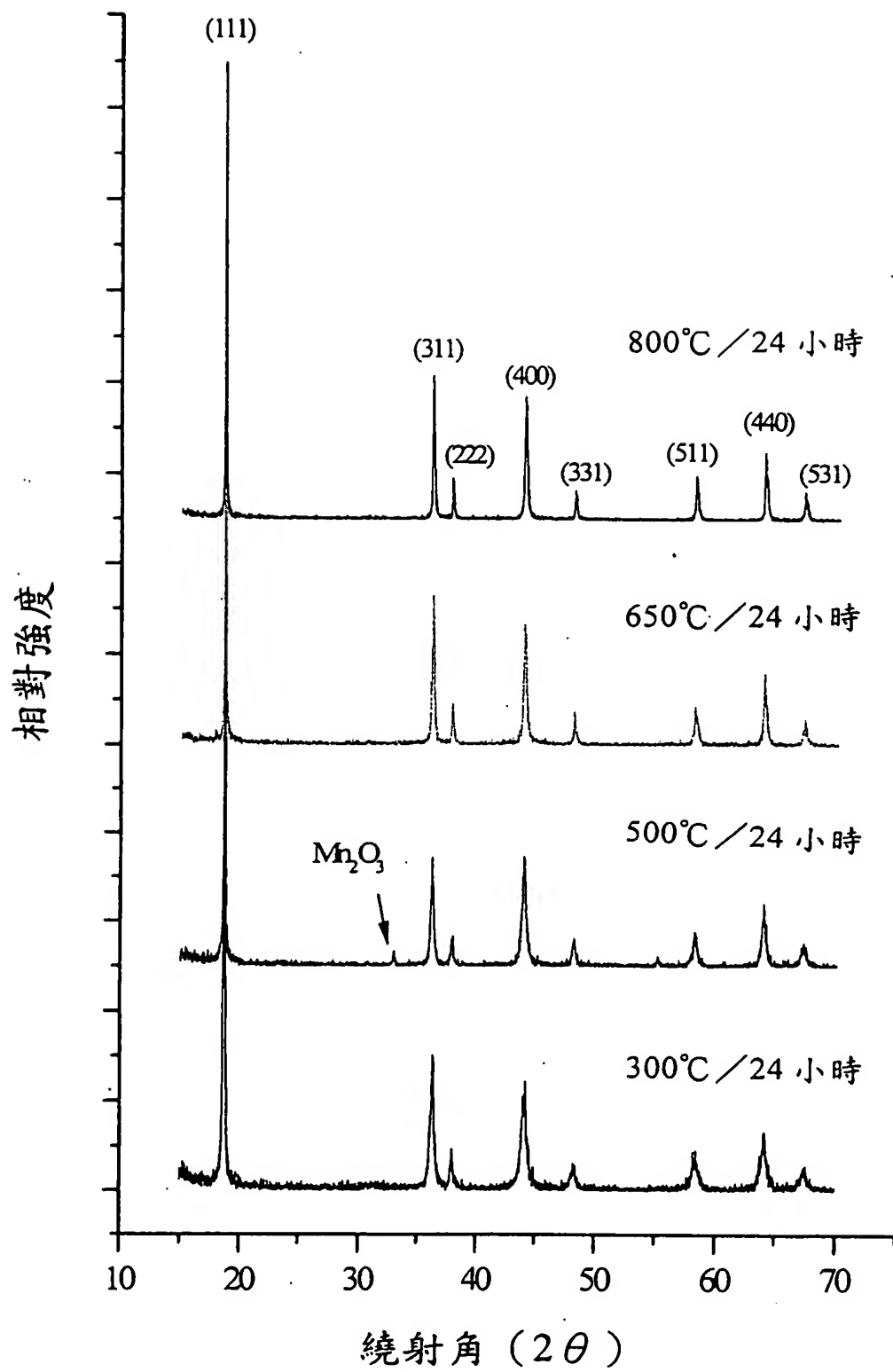


圖 3



300°C / 24 小時



500°C / 24 小時



650°C / 24 小時



800°C / 24 小時

圖 4

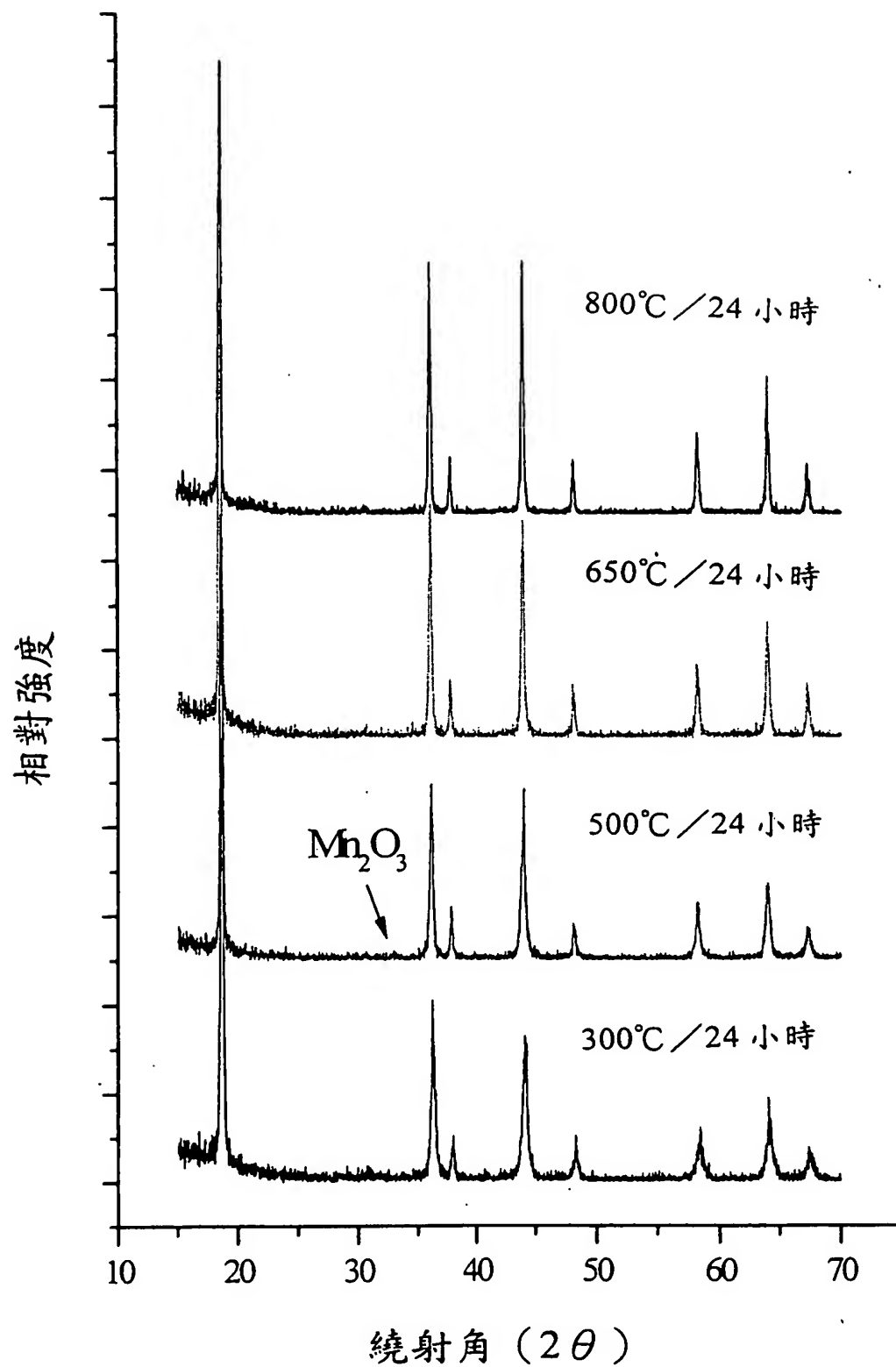
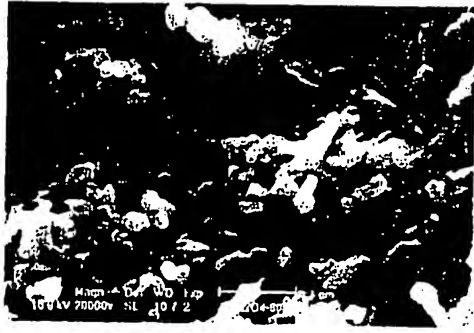


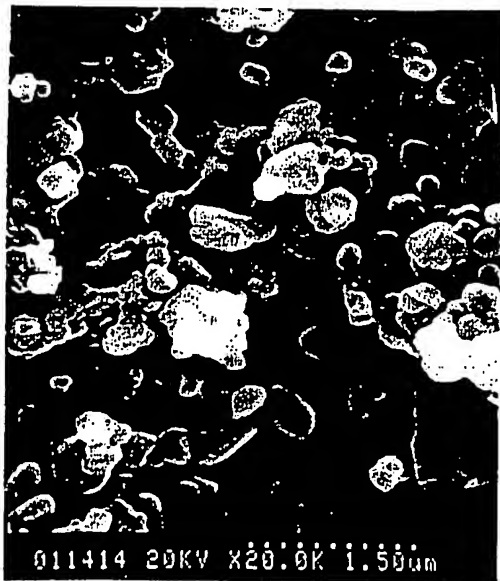
圖 5



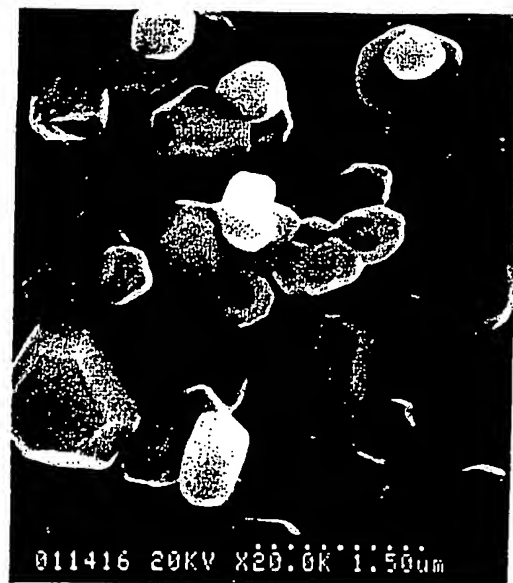
300°C / 24 小時



500°C / 24 小時



650°C / 24 小時



800°C / 24 小時

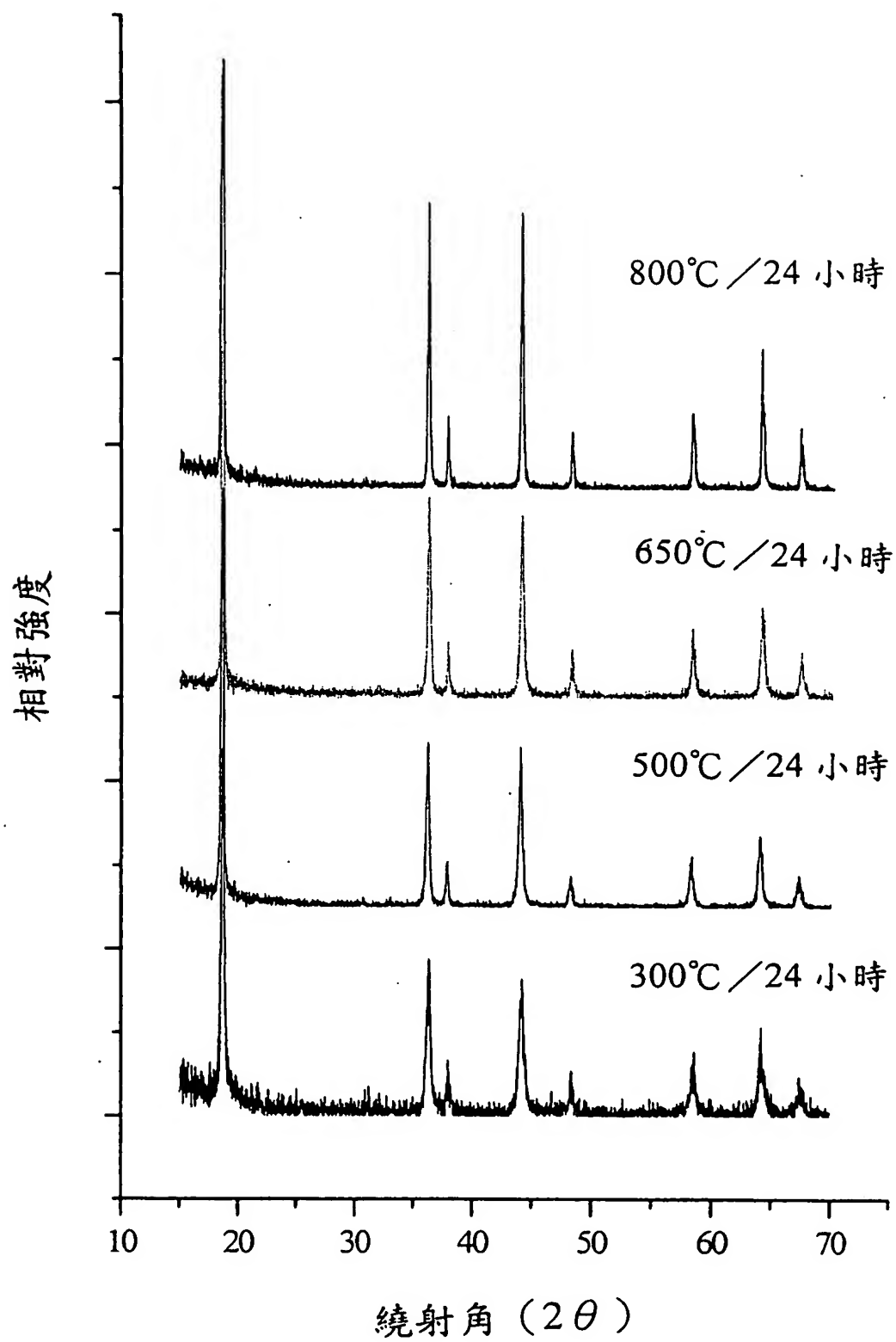
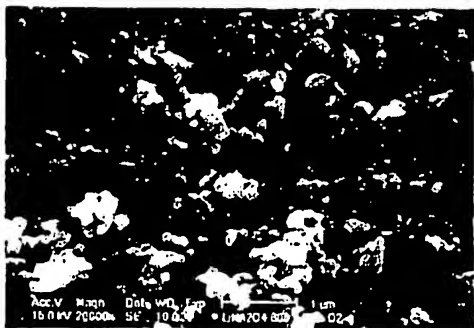


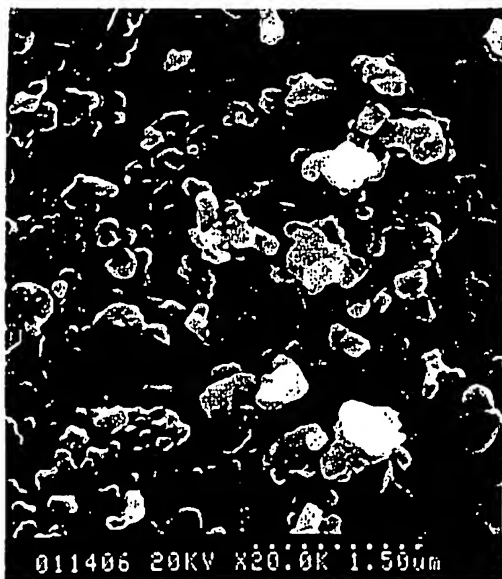
圖 7



300°C / 24 小時



500°C / 24 小時



650°C / 24 小時



800°C / 24 小時

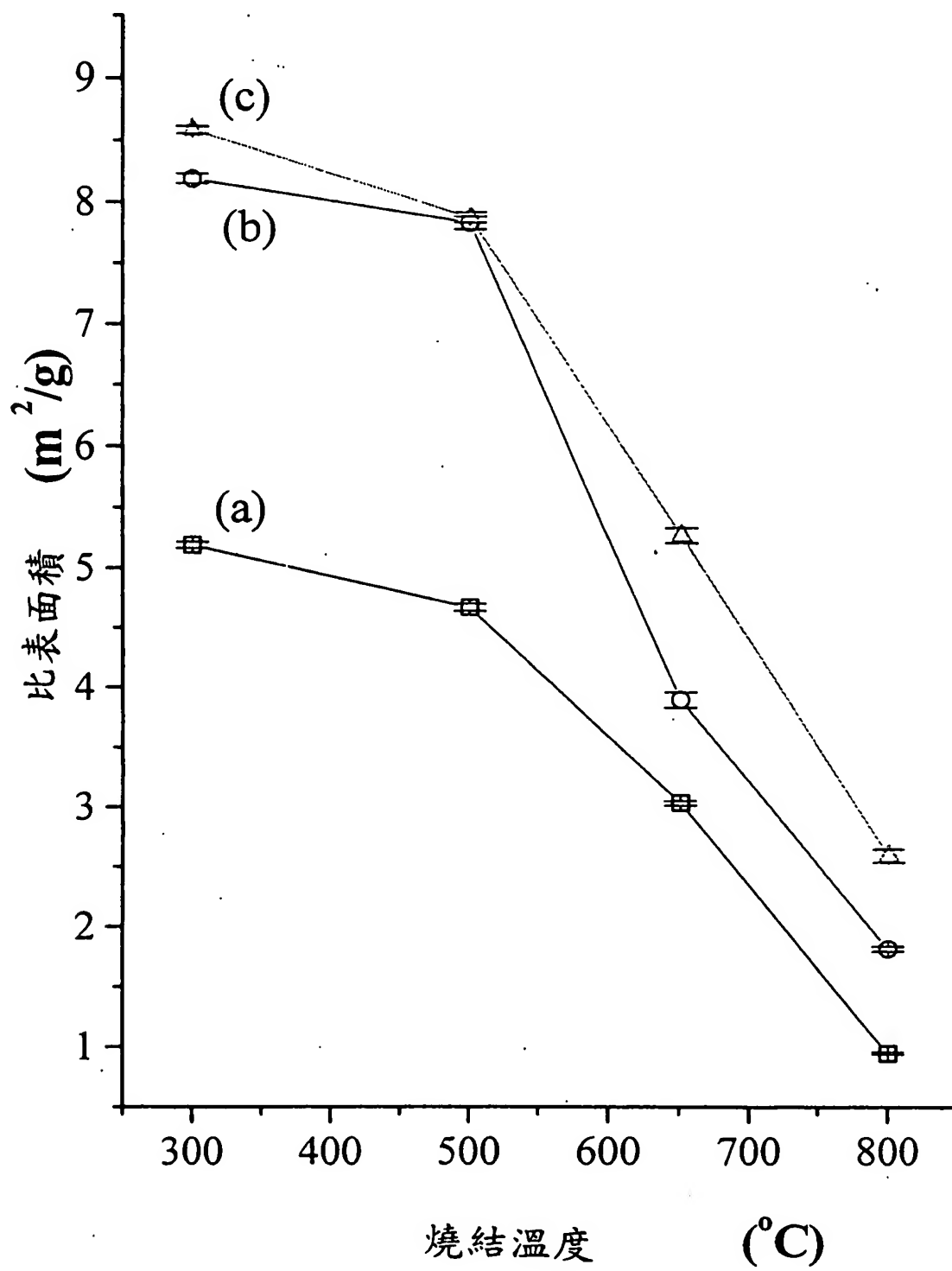


圖 9